

?S PN=JP 10095686

S4 -1 PN=JP 10095686

?T S4/5

4/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011863433

WPI Acc No: 1998-280343/199825

XRAM Acc No: C98-086835

XRPX Acc No: N98-221131

Glass ceramic wiring board production using copper@ composition for semiconductor device package - involves baking glass ceramic material and copper metal composition which nickel@, tungsten@, molybdenum@, silicon@, iron@, cobalt@ and silver@

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10095686	A	19980414	JP 96249717	A	19960920	199825 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96249717 A 19960920

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10095686	A		11	C04B-041/88	

Abstract (Basic): JP 10095686 A

The method involves baking a glass ceramic material and a copper metallic composition at a temperature of 800-1000 deg. C. The copper composition contains a copper compound such as Cu<sub>2</sub>O, Cu-Cu<sub>2</sub>O mixture or Cu-CuO mixture. Metallic oxides such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MgO, ZnO, MgSiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> which delays sintering of Cu are also included. The composition also contains 0.5-30 volume % of metals such as Ni, W, Mo, Si, Fe, Co and Ag.

ADVANTAGE - Prevents curvature deformation of base. Maintains high strength of copper wiring layer. Offers satisfactory solder wettability.

Dwg.0/0

Title Terms: GLASS; CERAMIC; WIRE; BOARD; PRODUCE; COPPER; COMPOSITION; SEMICONDUCTOR; DEVICE; PACKAGE; BAKE; GLASS; CERAMIC; MATERIAL; COPPER; METAL; COMPOSITION; NICKEL; TUNGSTEN; MOLYBDENUM; SILICON; IRON; COBALT; SILVER

Derwent Class: L03; V04

International Patent Class (Main): C04B-041/88

International Patent Class (Additional): H05K-001/09

File Segment: CPI; EPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95686

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 41/88

C 0 4 B 41/88

C

H 0 5 K 1/09

H 0 5 K 1/09

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-249717

(22)出願日

平成8年(1996)9月20日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 國分 正也

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 浜田 紀彰

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 山口 浩一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板

(57)【要約】

【課題】 ガラスセラミック磁器と同時焼成でき、半田濡れ性が良好な絶縁基体に反り等の変形がなく、銅配線層とガラスセラミック磁器との接着強度が高い銅メタライズ組成物と、該銅メタライズ組成物から成る配線層を形成した、各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を得る。

【解決手段】 800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成可能な銅メタライズ組成物で、主成分のCu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物に、その収縮開始温度を遅らせるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、又はNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Ag等の金属の少なくとも一種を総量で0.5～30.0体積%含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成可能な銅メタライズ組成物であって、主成分のCu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物に対して、金属酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、又は金属としてNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Agの内、少なくとも一種を無機成分中に総量で0.5～30.0体積%含有したことを特徴とする銅メタライズ組成物。

【請求項2】前記金属酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は金属としてNiのいずれかを5.0～20.0体積%含有したことを特徴とする請求項1記載の銅メタライズ組成物。

【請求項3】主成分のCu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物に対して、金属酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、又は金属としてNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Agの内、少なくとも一種を無機成分中に総量で0.5～30.0体積%含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成して形成した銅配線層が、該銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%の範囲におけるCu粒子の占有率が銅配線層縦断面の面積比率で70～99.5%であることを特徴とするガラスセラミック配線基板。

【請求項4】前記Cu粒子の占有率が面積比率で80～95%であることを特徴とする請求項3記載のガラスセラミック配線基板。

【請求項5】前記銅メタライズ組成物が金属酸化物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は金属としてNiのいずれかを5.0～20.0体積%含有したことを特徴とする請求項3及び請求項4のいずれかに記載のガラスセラミック配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスセラミック磁器と同時焼成が可能な銅メタライズ組成物及び、該銅メタライズ組成物を用いてガラスセラミック磁器と同時焼成し、ガラスセラミック磁器の絶縁基体に対して高い接着強度と優れた半田濡れ性を有する導電層として好適な銅配線層を形成した各種回路基板や高周波用多層配線基板等に用いられるガラスセラミック配線基板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、ICやLSI等の半導体素子を収容する半導体素子収納用パッケージや、半導体素子の他に各種電子部品を搭載した混成集積回路装置等の各

種配線基板用絶縁基体としては、電気絶縁性や化学的安定性等の特性に優れていることからアルミナ質セラミックスが多用されてきた。

【0003】近年、高周波化及び高密度化が進むICやLSI等の半導体素子を搭載する配線基板には、前記アルミナ質セラミックスから成る絶縁基体より更に低い誘電率と、より低い配線抵抗が要求されるようになり、係る絶縁基体としてはガラスセラミックスが、また該ガラスセラミックスと同時焼成できる焼成温度が低い低抵抗の導体としては、例えば、銅(Cu)、金(Au)、銀(Ag)で配線層を形成することが注目されるようになっている。

【0004】前記ガラスセラミックスから成る絶縁基体は、高周波化及び高密度化が進む通信分野で使用する配線基板用に、低抵抗導体と組み合わせたガラスセラミック配線基板として開発が進められており、とりわけ低抵抗導体としてCuによる配線化が鋭意開発されている。

【0005】係るガラスセラミック配線基板は、一般にはガラスセラミック原料粉末と有機バインダー、溶媒を用いて調製した泥漿をドクターブレード法等のシート成形方法で成形した後、得られたガラスセラミックグリーンシートにスルーホール等を打ち抜き加工し、該スルーホールに銅メタライズ組成物を含む銅ペーストを充填した後、グリーンシート上に同様の銅ペーストを用いて所定の配線パターンを従来周知のスクリーン印刷法等の厚膜手法により印刷形成して複数枚加圧積層し、該積層体を加熱してバインダーを除去し、次いで焼成することにより作製されていた。

【0006】そこで、例えば1000℃以下の低温で焼成可能なものとして、主成分のCuO、CuO-Cu混合物又はCuO-Cu<sub>2</sub>O混合物にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMoO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した銅メタライズ組成物等が提案されている(特開平4-83781号公報、特開平5-4884号公報参照)。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記提案の添加物はガラスセラミック磁器との濡れ性は良いものの、Cuとの濡れ性に問題があり、そのために銅配線層とガラスセラミック磁器との接着強度が弱いという課題があった。

【0008】その上、同時焼成する際、前記銅メタライズ組成物とガラスセラミック磁器との焼結開始温度が異なることにより焼成過程での収縮にズレを生じ、更に焼結終了温度の相違により銅メタライズ組成物が先に緻密化してガラスセラミック磁器の収縮が抑制され、その結果、焼成後の絶縁基体に例えばRmaxで30μmを越える大きな反りやうねり等の変形が発生するという課題もあった。

【0009】更に、前記銅メタライズ組成物で得られた銅配線層は半田濡れ性が悪く、例えば2mm角の銅配線

層にリード線を半田付けし、該リード線を銅配線層に対して垂直方向に引っ張った場合、2kg未満の引っ張り荷重で剥離してしまい、前記ガラスセラミック配線基板に各種チップ部品を搭載したり、表面実装する際、あるいは各種金属被覆する際に接着不良や被覆不十分等の不具合を生じるという課題もあった。

#### 【0010】

【発明の目的】本発明は前記課題を解消せんとして成されたもので、その目的は、銅配線層とガラスセラミック磁器とを同時焼成することができ、後工程の半田濡れ性を阻害せず、かつガラスセラミック磁器から成る絶縁基体の反りやうねり等の変形を効果的に防止することができ、銅配線層とガラスセラミック磁器との界面の接着強度が高く、安定した接着強度が得られる銅メタライズ組成物と、該銅メタライズ組成物を用いて同時焼成し、ガラスセラミック磁器の絶縁基体にCuから成る配線層を形成した、誘電率が低く、低抵抗の導体を有する各種回路基板や高周波用多層配線基板等に好適なガラスセラミック配線基板を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究の結果、Cu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物を主成分とする銅メタライズ組成物中に、その収縮開始温度を遅らせる無機物として特定の金属酸化物又は金属を少なくとも一種含有させることにより、ガラスセラミック磁器と銅配線層との接着強度を高く維持しながら、同時焼成後の銅配線層への半田濡れ性が改善でき、絶縁基体の反り等の変形も低減できることを知見した。

【0012】即ち、本発明の銅メタライズ組成物は、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成可能な銅メタライズ組成物であり、該組成物中に、主成分としてCu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物に、その収縮開始温度を遅らせる無機物として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、又はNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Ag等の金属の内、少なくとも一種を総量で0.5～30.0体積%含有することを特徴とするものである。

【0013】とりわけ、前記金属酸化物としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、または金属としてはNiのいずれかを5.0～20.0体積%含有することがより望ましい。

【0014】また、本発明の銅メタライズ組成物を用いたガラスセラミック配線基板は、その収縮開始温度を遅らせる無機物として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、又はNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Ag等の金属の内、少なくとも一種を、Cu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはC

u-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物から成る主成分に対して、無機成分中に総量で0.5～30.0体積%含有した銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時焼成して形成した銅配線層が、該銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%の範囲において、銅配線層の平面に対して垂直な断面、即ち銅配線層の縦断面の面積比率で70～99.5%を占めるCu粒子から成ることを特徴とするものである。

【0015】とりわけ、前記Cu粒子の占有率が面積比率で80～95%であることがより望ましい。

【0016】更に前記ガラスセラミック磁器と同時焼成する銅メタライズ組成物に含有させる金属酸化物としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又は金属としてはNiのいずれかが5.0～20.0体積%であることがより望ましいものである。

#### 【0017】

【作用】本発明によれば、銅メタライズ組成物が収縮開始温度を遅らせ得る金属酸化物又は金属等の内、特定の無機物を少なくとも一種含有することから、800～1000℃の温度で同時焼成すると、銅メタライズ組成物の収縮開始温度がガラスセラミック磁器の収縮開始温度に近づき、ガラスセラミック磁器中のガラス成分が前記無機物と反応して粘性が低下し、銅メタライズ組成物中のCu粒子の隙間に浸透し、その結果、銅配線層の接着強度が向上するとともに、前記無機物によりCuの焼結開始が遅れさせられて焼成後の絶縁基体の反りやうねり等の変形が極めて小さいガラスセラミック配線基板を得ることができるものである。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について詳述する。

【0019】本発明の銅メタライズ組成物とは、Cu又はCu<sub>2</sub>O、あるいはCu-Cu<sub>2</sub>O混合物又はCu-CuO混合物を主成分とし、該主成分の焼結を遅らせることができる無機物として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MgO、ZnO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MgSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、又はNi、W、Mo、Si、Fe、Co、Ag等の金属の内、少なくとも一種を含有させたものであり、前記無機物は主成分に対して、無機成分中に総量で0.5～30.0体積%を占めるものである。

【0020】本発明において、銅メタライズ組成物中の主成分は、平均粒径が1～10μm（BET法による比表面積は2～12m<sup>2</sup>/g）、好ましくは平均粒径が3～5μm（比表面積は3～5m<sup>2</sup>/g）の球状粉末を用いるのが好ましい。

【0021】また、前記金属酸化物または金属は、ガラスセラミック磁器中のガラス成分の組成に応じて適宜選

扱することが必要となるが、銅メタライズ組成物が前記ガラス成分の浸透により早く焼結してしまうのを防ぎ、かつガラス成分と添加した無機物とによりガラスセラミック磁器と銅配線層との界面で強固に接着するという点では、金属酸化物としては $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ が、金属としてはNiが好適である。

【0022】更に、ガラスセラミック磁器中のガラス成分がリチウム珪酸系ガラス、特に結晶性ガラスである場合、銅メタライズ組成物中には金属酸化物としては $Al_2O_3$ を、また金属としてはNiを添加することにより、あるいは、 $Al_2O_3$ とNiを組み合わせることで、前記ガラス成分の粘性を効果的に低下させ、かつガラス成分をCu粒子間に浸透させることができる。

【0023】前記金属酸化物または金属の内、少なくとも一種の含有量が、総量で0.5体積%未満になると、前記Cuの焼結を遅らせる効果が小さく、絶縁基体に反り等の変形が大となる他、ガラスセラミック磁器中のガラス成分を銅メタライズ組成物中に浸透させる効果が小さく接着強度が低下する。

【0024】逆に、その含有量が30.0体積%を越えると、得られた銅配線層が緻密化せず、それはとりもなおさず収縮量の減少となることから、ガラスセラミック磁器と銅配線層との接着強度が低下するとともに反りも大となり、更にガラスセラミック磁器中のガラス成分が過度に銅メタライズ組成物中に浸透し、該ガラス成分が銅配線層表面に析出して銅配線層の半田濡れ性やメッキ処理性が劣化する傾向を示す。

【0025】従って、前記含有量は0.5～30.0体積%に特定され、特にガラスセラミック磁器と同時に焼成して形成する銅配線層との接着強度の点からは5.0～20.0体積%が望ましい。

【0026】また、前記金属酸化物は、炭酸塩や硝酸塩、酢酸塩等の化合物の他、それらの複合酸化物を用いることも可能である。

【0027】次に、本発明のガラスセラミック配線基板は、前記銅メタライズ組成物を、窒素雰囲気中、800～1000℃の温度でガラスセラミック磁器と同時に焼成して形成した銅配線層が、該銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%の範囲内において、その縦断面の面積比率で70～99.5%をCu粒子が占めるもので構成されるものである。

【0028】即ち、前記銅配線層が本発明の銅メタライズ組成物を使用して、その縦断面の面積比率が本発明の範囲内であっても、その占有率が銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%を越える範囲まで広げないと得られない場合は、半田濡れ性が劣化して望ましくない。

【0029】また、前記銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%の範囲内であ

ても、Cu粒子の占有率が面積比率で70%未満になると、Cu配線の電気抵抗が高くなる他、半田濡れ性やメッキ処理性が悪くなり、99.5%を越えると銅配線層とガラスセラミック磁器との接着強度が急激に劣化する。

【0030】従って、前記Cu粒子の占有率は面積比率で70～99.5%に特定され、ガラスセラミック磁器との接着強度と絶縁基体の反りやうねり等の変形という点からは、面積比率で80～95%を占めることがより望ましい。

【0031】また、前記ガラスセラミック配線基板の絶縁基体と同時に焼成する銅メタライズ組成物に含有する金属酸化物としては $Al_2O_3$ を、又は金属としてはNiのいずれかを、その含有量が5.0～20.0体積%であることがより望ましいものである。

【0032】尚、前記銅配線層の全体の厚さは、積層時に平坦性を維持するためと、断線防止及び所定の抵抗値以下を確保するためには、2～30μmが望ましく、更に8～20μmが最適となる。

【0033】従って、前記Cu粒子の占有率が面積比率で70～99.5%となるべき厚さは、前記特性を満足するためには1.6～24μmとなり、更には6.4～16μmが最適となる。

【0034】次に、前記銅メタライズ組成物を用いて銅ペーストを調製する場合、該メタライズ組成物に添加されるビヒクル中のバインダーには、窒素雰囲気中での熱分解性が優れたアクリル系バインダーが、具体的には分子量50万以下のアクリル樹脂を用いるのが望ましく、前記ビヒクルの溶剤には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等が好適であり、前記銅ペーストは無機成分100重量部に対してバインダーを1.0～10.0重量部と溶媒を添加混合して調製される。

【0035】また、本発明に適用されるガラスセラミック磁器組成物としては、ガラス成分とセラミックフィラー成分とから成るものを用い、ガラス成分としては周知のガラスを用いることができるが、特にCuとの熱膨張係数の差を小さくすることができるリチウム系結晶化ガラスが望ましく、その結果、銅配線層の接着強度も向上させることができる。

【0036】一方セラミックフィラー成分としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、MgO、CaO、フォステライト等を用いることができる。

【0037】次に、絶縁基体としては、例えばリチウム珪酸系ガラスとセラミックフィラーから成る原料粉末に窒素雰囲気下で熱分解性に優れた分子量50万以下の有機バインダーと可塑剤、溶媒等を添加して調製した泥漿を周知のシート成形法でグリーンシートを成形する。

【0038】得られたグリーンシート表面の所定位置に前述のような銅メタライズ組成物を含有するペーストを印刷して導体パターンを形成した後、該シートを位置合

7

わせして複数枚加圧積層する。

【0039】その後、前記積層体を300～500℃で水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で熱処理してグリーンシート及び銅ペースト中のバインダーや可塑剤、溶媒を分解除去し、次いで温度を700～800℃に上げてグリーンシート及び銅ペースト中の残留炭素を除去する。

【0040】その後、乾燥窒素雰囲気中、800～1000℃、より望ましくは850～950℃の温度でガラスセラミック磁器と銅メタライズ組成物とを同時焼成することにより、本発明の銅配線層を有するガラスセラミッ  
10 ック配線基板を形成することができる。

【0041】

【実施例】以下、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板について、一実施例に基づき評価する。

【0042】まず、屈伏点が480℃である74重量% SiO<sub>2</sub>、14重量% Li<sub>2</sub>O、4重量% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2重量% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、2重量% K<sub>2</sub>O、2重量% ZnO、2重量% Na<sub>2</sub>Oの組成を有するリチウム珪酸ガラスと  
表1及び表2に示すフィラー成分から成る原料粉末に、  
20

8

バインダーとしてアクリル樹脂と、可塑剤としてDBP（ジブチルフタレート）、溶媒としてトルエンとイソプロピルアルコールを加えて調製した泥漿を用いて、ドクターブレード法により厚さ500μmのグリーンシートを作製した。

【0043】次に、平均粒径が5μmの銅メタライズ組成物の主成分に対して、金属酸化物又は金属の内、少なくとも一種を表1及び表2に示す割合で秤量し、それに有機バインダーとしてアクリル樹脂と、溶媒としてDBPを添加して混練し、ペースト状の銅メタライズ用試料を作製した。

【0044】尚、前記銅メタライズ用試料中の有機バインダー量は、主成分に対して2.0重量%とした。

【0045】また、表1及び表2に示す銅メタライズ組成物の主成分及び金属酸化物、金属の種類と、ガラスセラミック磁器のフィラー成分の種類は、表3に記載した通りである。

【0046】

【表1】

\*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

試料 番号	銅メタライズ組成物					ガラス セラミッ ク ファイ バー 成分 種類
	主成分 種 類	金属酸化物		金 属		
		種 類	含有量 (体積%)	種 類	含有量 (体積%)	
31	①	—	—	①	0.5	①
32	"	—	—	"	5.0	"
33	"	—	—	"	10.0	"
34	"	—	—	"	20.0	"
35	"	—	—	"	30.0	"
36	"	—	—	"	33.0	"
* 37	"	—	—	"	10.0	"
38	"	—	—	②	"	"
39	"	—	—	③	"	"
40	"	—	—	④	"	"
41	"	—	—	⑤	"	"
42	"	—	—	⑥	"	"
43	"	—	—	⑦	"	"
44	②	—	—	⑧	"	"
45	③	—	—	⑨	"	"
46	④	—	—	"	"	"
47	①	①	5.0	"	5.0	"
48	"	"	"	②	"	"
49	"	②	"	③	"	"
50	"	"	"	④	"	"
51	"	③	"	⑤	"	"
52	"	"	"	⑥	"	"
53	"	①	10.0	—	—	②
54	"	③	"	—	—	"
55	"	—	—	①	10.0	"

\*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0048】

【表3】



		区分	種類
銅 メタライズ 組成物	主成分	①	Cu
		②	Cu <sub>2</sub> O
		③	Cu-Cu <sub>2</sub> O
		④	Cu-CuO
	金属 酸化物	①	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		②	ZrO <sub>2</sub>
		③	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		④	NiO
		⑤	MgO
		⑥	ZnO
		⑦	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	金属	⑧	MgSiO <sub>3</sub>
		⑨	SiO <sub>2</sub>
		⑩	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ガラスセラミック 磁器	成分	①	Ni
		②	W
		③	Mo
		④	Si
		⑤	Fe
		⑥	Co
		⑦	Ag
ガラスセラミック 磁器	成分	①	SiO <sub>2</sub>
		②	フォスフェイト

【0049】かくして得られたペースト状の銅メタライズ用試料を用いて、前記ガラスセラミックグリーンシート上に焼成後の形状が縦横各2mm、厚さ約15μm、及び縦横各2.5mm、厚さ約15μmとなる銅配線用パターンをそれぞれ別に形成し、これらを最上層として銅配線層用パターンを形成していないグリーンシートを3枚加圧積層した2種類を準備した。

【0050】次いで、ガラスセラミック成形体及び銅メ

タライズ用試料中の有機バインダー等の有機成分を分解除去するために、水蒸気を含んだ窒素雰囲気中、738℃の温度で3時間保持して脱脂した後、炉内雰囲気乾燥窒素に切替え、915℃に昇温して1時間保持し、メタライズ配線層と絶縁基板とを同時焼成して評価用のガラスセラミック配線基板を得た。

【0051】まず、得られた評価用のガラスセラミック配線基板を前記銅配線用パターンを横切るように該銅配線層の平面に対して垂直に切断し、銅配線層の厚さを走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて計測するとともに、該銅配線層の縦断面を波長分散型X線マイクロアナライザー（EPMA）でCu粒子の占有率をマッピングにより定量分析し、銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの所定範囲における面積比率を算出した。

【0052】次に、前記評価用のガラスセラミック配線基板の2mm角の銅配線層に厚さ2.0μmのNiメッキを行い、その上に厚さ0.1μmのAuメッキを施した後、該メッキ被覆層上にCu系のリード線を銅配線層表面と平行に半田付けし、その時の半田濡れ性を目視検査して半田濡れ性の良否を、また、前記リード線を銅配線層表面に対して垂直方向に曲げ、該リード線を10mm/minの引っ張り速度で垂直方向に引っ張り、リード線が剥離した時の荷重を銅配線層の接着強度として評価した。

【0053】一方、ガラスセラミック配線基板の反りは、前述の2.5mm角の銅配線層直下のガラスセラミック磁器表面を銅配線層部を含めて長さ約7mm、該銅配線層を横切るように表面状態を計測し、そのR<sub>max</sub>を反り量として評価した。

【0054】

【表4】

試料 番号	銅配線層			半田 濡れ性 良否	接 着 強 度 (kg/ 2mm角)	反 り ( $\mu$ m)
	厚 さ ( $\mu$ m)	Cu粒子 占有率 (%)	占有率 測定厚 比 率 (%)			
* 1	25	100	80	良	0.3	40
2	24	99.5	"	"	2.1	28
3	22	97.0	"	"	2.3	27
4	18	95.0	"	"	2.6	25
5	17	90.0	"	"	2.7	22
* 6	"	"	95	否良	"	"
7	15	80.0	80	良	3.0	18
8	12	70.0	"	"	2.8	23
* 9	10	67.0	"	否良	1.8	32
10	17	90.0	"	良	2.6	26
11	"	"	"	"	2.8	21
12	"	"	"	"	2.4	22
13	"	"	"	"	3.2	25
14	"	"	"	"	3.0	24
15	"	"	"	"	2.5	19
16	"	"	"	"	2.9	22
17	24	99.5	"	"	2.1	29
18	22	97.0	"	"	2.4	28
19	18	95.0	"	"	2.7	25
20	17	90.0	"	"	3.2	23
21	15	80.0	"	"	2.9	19
22	12	70.0	"	"	2.7	"
* 23	10	67.0	"	否良	1.7	41
24	17	90.0	"	良	2.9	27
25	"	"	"	"	2.8	22
26	"	"	"	"	2.6	24
27	"	"	"	"	2.9	27
28	"	"	"	"	3.2	19
29	"	"	"	"	3.0	21
30	"	"	"	"	2.8	24

\*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

試料 番号	銅配線層			半田	接 着	反 り
	厚 さ ( $\mu\text{m}$ )	Cu粒子 占有率 (%)	占有率 測定厚 比 率 (%)	濡れ性 良 否	強 度 ( $\text{kg}/2\text{mm角}$ )	( $\mu\text{m}$ )
31	99.5	24	80	良	2.6	22
32	97.0	22	"	"	2.1	28
33	95.0	18	"	"	2.4	26
34	90.0	17	"	"	2.5	22
35	80.0	15	"	"	2.6	21
36	70.0	12	"	"	2.1	23
* 37	67.0	10	"	否	1.6	44
38	90.0	17	"	良	2.6	26
39	"	"	"	"	2.5	22
40	"	"	"	"	2.6	24
41	"	"	"	"	2.3	20
42	"	"	"	"	2.9	27
43	"	"	"	"	2.5	21
44	"	"	"	"	3.1	"
45	"	"	"	"	3.0	27
46	"	"	"	"	2.6	24
47	"	"	"	"	"	21
48	"	"	"	"	2.4	26
49	"	"	"	"	2.8	24
50	"	"	"	"	2.1	27
51	"	"	"	"	2.6	23
52	"	"	"	"	2.4	19
53	"	"	"	"	2.5	24
54	"	"	"	"	2.3	26
55	"	"	"	"	2.7	22

\*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0056】表4及び表5の結果より明らかなように、ガラスセラミック配線基板としては本発明の請求範囲外である試料番号1、6、9、23、37では、半田濡れ性は試料番号1を除きいずれも不良であり、また銅配線層とガラスセラミック磁器との接着強度は、焼成条件等の製造条件の相違により本発明の銅メタライズ組成物を使用してもCu粒子の所定占有率が、銅配線層とガラスセラミック磁器との界面から銅配線層の厚さの80%を越えなければ得られない試料番号6を除き、半田濡れ性が良である試料番号1も含めていずれも $1.8\text{kg}/2\text{mm角}$ 以下と低く、ガラスセラミック配線基板の反りも $32\mu\text{m}$ 以上と大である。

【0057】それに対して、本発明ではいずれも半田濡れ性は良好であり、接着強度も $2.1\text{kg}/2\text{mm角}$ 以上と高く、反りも $29\mu\text{m}$ 以下と所期の特性を満足するものであった。

【0058】尚、本発明は前記詳述した実施例に何ら限

定されるものではない。

【0059】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明の銅メタライズ組成物及びそれを用いたガラスセラミック配線基板は、銅メタライズ組成物がガラスセラミック磁器中のガラス成分と反応し、Cuの焼結を遅らせ得る金属酸化物又は金属を含有することから、銅メタライズ組成物の収縮開始温度がガラスセラミック磁器の収縮開始温度に近づき、 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で同時焼成した場合、ガラスセラミックスが液相を生成する温度で、銅メタライズ組成物もほぼ同時に液相を生成し、両者の収縮も同時に開始されて最終的に絶縁基体の反りやうねり等の変形が極めて小さくなると共に、ガラスセラミック磁器中のガラス成分がCu粒子間に浸透し、その結果、銅配線層の接着強度を高く維持し、半田濡れ性も良好なガラスセラミック配線基板を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 古久保 洋二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内

(72)発明者 永江 謙一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内